

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2004165474
PUBLICATION DATE : 10-06-04

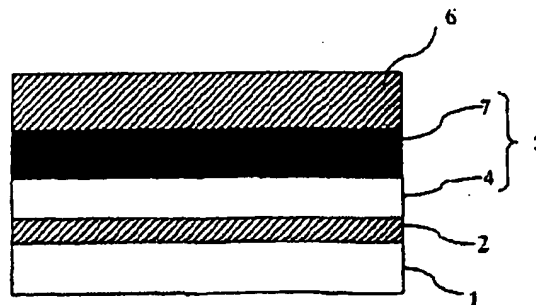
APPLICATION DATE : 14-11-02
APPLICATION NUMBER : 2002330498

APPLICANT : FUJITA KATSUHIKO;

INVENTOR : KANEKO SHINICHIRO;

INT.CL : H01L 31/04 H01M 14/00

TITLE : PHOTOELECTRIC CONVERSION
DEVICE AND ITS MANUFACTURING
METHOD



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoelectric conversion element of high efficiency and low cost, and to provide its manufacturing method.

SOLUTION: The photoelectric conversion element has at least a photoelectric conversion region comprising an electron donating material and an electron accepting material between electrodes. The electron accepting material is constituted to include at least unmodified fullerenes and/or unmodified carbon nanotubes. The manufacturing method has a process for spraying solution wherein the electron donating material is dissolved or dispersed, and a process for spraying solution wherein the electron accepting material is dissolved or dispersed, and is constituted to laminate the electron donating material and the electron accepting material on a substrate.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-165474

(P2004-165474A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004. 6. 10)

(51) Int. Cl.⁷

H01L 31/04

H01M 14/00

F1

H01L 31/04

H01M 14/00

ZNMD

P

テーマコード(参考)

5F051

5H032

審査請求 未請求 請求項の数 28 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願2002-330498(P2002-330498)

(22) 出願日

平成14年11月14日(2002. 11. 14)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 502413164

藤田 克彦

福岡県福岡市南区井尻5丁目24番15-302号

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄

(74) 代理人 100103355

弁理士 坂口 智康

(74) 代理人 100109667

弁理士 内藤 浩樹

最終頁に続く

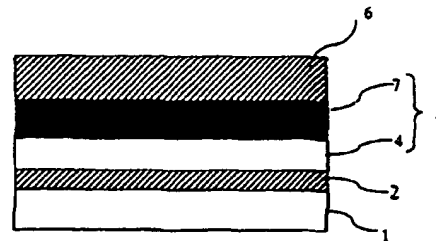
(54) 【発明の名称】 光電変換素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、高効率で低コストの光電変換素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明の光電変換素子は、電極間に、少なくとも、電子供与性材料と電子受容性材料とを含む光電変換領域を有する光電変換素子であって、電子受容性材料は、少なくとも、未修飾のフラーレン類、及び/または、未修飾のカーボンナノチューブ類を含む構成とし、その製造方法は、電子供与性材料が溶解または分散した溶液を噴霧する工程と、電子受容性材料が溶解または分散した溶液を噴霧する工程とを備え、電子供与性材料と電子受容性材料とを基板上に積層する構成とした。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極間に、少なくとも、電子供与性材料と電子受容性材料とを含む光電変換領域を有する光電変換素子であって、

前記電子受容性材料は、少なくとも、未修飾のフラーレン類、及び／または、未修飾のカーボンナノチューブ類を含むことを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】

前記電子受容性材料に含まれる、フラーレン類、及び／または、カーボンナノチューブ類は、その全てが未修飾であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項3】

前記光電変換領域は、電子供与性材料からなる領域と、電子受容性材料からなる領域とが積層されたことを特徴とする請求項1、2いずれか1項に記載の光電変換素子。

【請求項4】

前記光電変換領域は、電子供与性材料と電子受容性材料とが混合されたことを特徴とする請求項1、2いずれか1項に記載の光電変換素子。

【請求項5】

前記光電変換領域は、電子供与性材料からなる領域に、電子受容性材料が含まれることを特徴とする請求項1、2いずれか1項に記載の光電変換素子。

【請求項6】

前記電子受容性材料は、前記電子供与性材料からなる領域に分散していることを特徴とする請求項5に記載の光電変換素子。

【請求項7】

前記電子受容性材料の含有量が、前記電子供与性材料の含有量よりも多いことを特徴とする請求項4～6いずれか1項に記載の光電変換素子。

【請求項8】

電極間に、少なくとも、電子供与性材料と電子受容性材料とが混合された光電変換領域を有する光電変換素子であって、

前記光電変換領域は、電子供与性材料と電子受容性材料とを混合噴霧して、形成されることを特徴とする光電変換素子。

【請求項9】

前記電子受容性材料は、少なくとも、未修飾のフラーレン類、及び／または、未修飾のカーボンナノチューブ類を含むことを特徴とする請求項8に記載の光電変換素子。

【請求項10】

前記電子受容性材料に含まれる、フラーレン類、及び／または、カーボンナノチューブ類は、その全てが未修飾であることを特徴とする請求項9に記載の光電変換素子。

【請求項11】

電極間に、少なくとも、電子供与性材料と電子受容性材料とが混合された光電変換領域を有する光電変換素子であって、

光が入射される電極側の前記電子供与性材料の含有量を前記電子受容性材料の含有量よりも多くしたことを特徴とする光電変換素子。

【請求項12】

電極間に、少なくとも、電子供与性材料と電子受容性材料とが混合された光電変換領域を有する光電変換素子であって、

前記電極の陽極側の前記電子供与性材料の含有量を前記電子受容性材料の含有量よりも多くし、前記電極の陰極側の前記電子受容性材料の含有量を前記電子供与性材料の含有量よりも多くしたことを特徴とする光電変換素子。

【請求項13】

電極間に、少なくとも、電子供与性材料と電子受容性材料とが混合された光電変換領域を有する光電変換素子であって、

前記光電変換領域に含まれる電子受容性材料の含有率が、前記電極の陰極側で高く、陽極

例で低くなるような勾配を有していることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 14】

前記電子受容性材料は、少なくとも、未修飾のフラーレン類、及び／または、未修飾のカーボンナノチューブ類を含むことを特徴とする請求項 11～13 いずれか 1 項に記載の光電変換素子。

【請求項 15】

前記電子受容性材料に含まれる、フラーレン類、及び／または、カーボンナノチューブ類は、その全てが未修飾であることを特徴とする請求項 14 に記載の光電変換素子。

【請求項 16】

前記電子供与性材料が有機高分子材料であることを特徴とする請求項 1～15 いずれか 1 項に記載の光電変換素子。 10

【請求項 17】

電子供与性材料が溶解または分散した溶液を噴霧する工程と、電子受容性材料が溶解または分散した溶液を噴霧する工程とを備え、前記電子供与性材料と電子受容性材料とを基板上に積層することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【請求項 18】

電子供与性材料と電子受容性材料とが溶解または分散した溶液を噴霧して、基板上に堆積させることを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【請求項 19】

電子供与性材料が溶解または分散した溶液と、電子受容性材料が溶解または分散した溶液とを混合噴霧して、基板上に堆積させることを特徴とする光電変換素子の製造方法。 20

【請求項 20】

前記溶液の混合比を変えながら噴霧して、基板上に堆積させることを特徴とする請求項 19 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 21】

電子供与性材料が溶解または分散した溶液を噴霧すると共に、電子受容性材料が溶解または分散した溶液を噴霧して、基板上に堆積させることを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【請求項 22】

前記電子供与性材料が溶解または分散した溶液の噴霧量と、前記電子受容性材料が溶解または分散した溶液の噴霧量との比を変えながら噴霧して、基板上に堆積させることを特徴とする請求項 21 に記載の光電変換素子の製造方法。 30

【請求項 23】

前記電子供与性材料が溶解または分散した溶液、または、前記電子受容性材料が溶解または分散した溶液の濃度が 0.1 重量％以下であることを特徴とする請求項 17～22 いずれか 1 項に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 24】

前記電子受容性材料は、少なくとも、未修飾のフラーレン類、及び／または、未修飾のカーボンナノチューブ類を含むことを特徴とする請求項 17～23 いずれか 1 項に記載の光電変換素子の製造方法。 40

【請求項 25】

前記電子受容性材料に含まれる、フラーレン類、及び／または、カーボンナノチューブ類は、その全てが未修飾であることを特徴とする請求項 24 に記載の光電変換素子。

【請求項 26】

前記噴霧された溶液が気相で気化されることを特徴とする請求項 17～25 いずれか 1 項に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 27】

前記噴霧された溶液が気相で濃縮されることを特徴とする請求項 17～26 いずれか 1 項に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 28】

前記噴霧された溶液が流れていく流路の容積を小さくすることにより、気相で濃縮することとを特徴とする請求項27に記載の光電変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機半導体材料の光起電力効果を利用した光電変換素子及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機太陽電池は有機材料からなる薄膜の両面に電極を設けた構造を持ち、光が有機材料に入射することによって引き起こされる光電現象により電極間に起電力を生じせしめる発電素子である。この有機太陽電池は従来の無機半導体を利用した太陽電池に比べ製造のエネルギーコストが低く、廃棄の環境負荷が小さいなどの利点があることから実用化に向けた研究が進められている。

【0003】

ここで一般的な有機光電変換素子の構成について説明を行う。図8は従来の有機光電変換素子の要部断面図である。図8において1は基板、2は陽極、3は光電変換領域、4は電子供与性材料、5は電子受容性材料、6は陰極である。

【0004】

図8に示すように有機光電変換素子は、ガラス等の光透過性の基板1上にスパッタリング法や抵抗加熱蒸着法等により形成されたITO（インジウム錫酸化物）等の透明な導電性膜からなる陽極2と、陽極2上に電子供与性有機材料4と電子受容性材料5をそれぞれスピンコートまたは抵抗加熱蒸着法によって成膜することによって形成された光電変換領域3と、さらにその上部に抵抗加熱蒸着法等により形成された金属からなる陰極6とを備えている。なお、断面的な有機太陽電池の具体例としては、（特許文献1）にその開示がある。

【0005】

上記構成を有する有機太陽電池に、光照射を行うと、まず光電変換領域3にて光吸収が起こり、励起子が形成される。続いてキャリアが分離され電子はn型の半導体材料を通して陰極6へ、正孔はp型の半導体材料を通して陽極2へと移動する。これにより両電極間には起電力が発生し、外部回路をつなげることで電力を取り出すことが可能となる。

【0006】

このように光電現象は電子親和力やイオン化ポテンシャルが異なる材料同士が接触する界面で起こる。従って高効率の太陽電池作製のためには、複数の材料をより広い界面を持つように接触させること、キャリア移動度の高い材料を使用し発生したキャリアを速やかに輸送すること、電流漏れの少ない無欠陥の薄膜を形成すること等が重要である。

【0007】

【特許文献1】

特表平8-500701号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

現在、有機太陽電池の薄膜形成には真空蒸着法に代表されるドライプロセスとスピンコート法に代表されるウェットプロセスが用いられている。ドライプロセスは膜厚のコントロールや異種材料の積層が容易、適当な開口部を有するマスクによる塗り分けが可能といった利点があるが、高分子材料や熱的に不安定な物質には使用できないことや、装置が大がかりでコストがかかるといった制約がある。

【0009】

一方ウェットプロセスでは高分子材料や熱的に不安定な物質に使用でき、装置が単純で大量生産に適したプロセスであるが、異なった材料の積層や塗り分けが困難であることや、基板の平滑性が要求されるといった欠点がある。

【0010】

さらにウェットプロセスのスピンコート法では材料溶液の濃度は1%程度のものが必要とされ、溶解性の確保が材料設計にとって大きな制約条件となっている。

【0011】

特に、有機太陽電池で多く用いられているフラーレン系材料などはそのままでは溶解性が低いので修飾することで溶解性を高めたり、他の材料との相溶性を最適化することで高効率の光電変換を実現しているが、修飾などの操作はコストと時間がかかり、素子開発、製造プロセス上の制約となっている。

【0012】

本発明は上記課題を解決するものであり、高効率で低コストの光電変換素子及びその製造方法を提供することを目的とする。 10

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、材料が溶解または分散している原料液をエアロソル化し、エアロソル中の溶媒を気化させることにより生成する微粒子を基板上に付着させることによって太陽電池を構成する薄膜が作製できることを実証し、この方法が前述の目的を達成することを見出した。

【0014】

そこで、本発明の光電変換素子は、電極間に、少なくとも、電子供与性材料と電子受容性材料とを含む光電変換領域を有する光電変換素子であって、電子受容性材料は、少なくとも、未修飾のフラーレン類、及び／または、未修飾のカーボンナノチューブ類を含む構成とし、光電変換素子の製造方法は、電子供与性材料が溶解または分散した溶液を噴霧する工程と、電子受容性材料が溶解または分散した溶液を噴霧する工程とを備え、電子供与性材料と電子受容性材料とを基板上に積層する構成としたものである。 20

【0015】

この製造方法によれば、従来の真空蒸着法では成膜が困難であった高分子材料や加熱によって変質する金属錯体、さらには化学修飾なしには高濃度での溶解が困難であったフラーレン系材料等であっても容易に薄膜を形成することが可能となる。また、これによって未修飾のフラーレン系材料を使用することが可能となり低コスト化を図ることができる。 30

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の請求項1に記載の発明は、電極間に、少なくとも、電子供与性材料と電子受容性材料とを含む光電変換領域を有する光電変換素子であって、電子受容性材料は、少なくとも、未修飾のフラーレン類、及び／または、未修飾のカーボンナノチューブ類を含むことを特徴とする光電変換素子であり、フラーレン類やカーボンナノチューブ類の溶解性を向上させるための修飾等が必要なく光電変換素子の低コスト化を図ることができる。 30

【0017】

請求項2に記載の発明は、請求項1において、電子受容性材料に含まれる、フラーレン類、及び／または、カーボンナノチューブ類は、その全てが未修飾であることを特徴とする光電変換素子であり、フラーレン類やカーボンナノチューブ類の溶解性を向上させるための修飾等が全く必要なく光電変換素子の低コスト化を図ることができる。 40

【0018】

請求項3に記載の発明は、請求項1、2において、光電変換領域は、電子供与性材料からなる領域と、電子受容性材料からなる領域とが積層されたことを特徴とする光電変換素子であり、それぞれの材料に隣接する電極に対し、キャリア輸送を効率良く行うことができる。 40

【0019】

請求項4に記載の発明は、請求項1、2において、光電変換領域は、電子供与性材料と電子受容性材料とが混合されたことを特徴とする光電変換素子であり、電子受容性材料と電子供与性材料が近接した状態で相互に光電変換を行うことができる。 50

【0020】

請求項5に記載の発明は、請求項1、2において、光電変換領域は、電子供与性材料からなる領域に、電子受容性材料が含まれることを特徴とする光電変換素子であり、電子受容性材料と電子供与性材料が近接した状態で相互に光電変換を行うことができる。

【0021】

請求項6に記載の発明は、請求項5において、電子受容性材料は、電子供与性材料からなる領域に分散していることを特徴とする光電変換素子であり、電子受容性材料と電子供与性材料が近接した状態で相互に光電変換を行うことができる。

【0022】

請求項7に記載の発明は、請求項4～6において、電子受容性材料の含有量が、電子供与性材料の含有量よりも多いことを特徴とする光電変換素子であり、電子輸送効率が向上し、高効率の光電変換素子となる。

【0023】

請求項8に記載の発明は、電極間に、少なくとも、電子供与性材料と電子受容性材料とが混合された光電変換領域を有する光電変換素子であって、光電変換領域は、電子供与性材料と電子受容性材料とを混合噴霧して、形成されることを特徴とする光電変換素子であり、真空蒸着法では困難な高分子材料や加熱によって変質する金属粉末、さらには化学修飾なしでは高濃度で溶媒に溶かすことができないフラーレン系材料等から構成された光電変換領域を備えることができるので、材料の選択肢が大きく広がることから高効率で低コストとなる。

【0024】

請求項9に記載の発明は、請求項8において、電子受容性材料は、少なくとも、未修飾のフラーレン類、及び／または、未修飾のカーボンナノチューブ類を含むことを特徴とする光電変換素子であり、フラーレン類やカーボンナノチューブ類の溶解性を向上させるための修飾等が不要なく光電変換素子の低コスト化を図ることができる。

【0025】

請求項10に記載の発明は、請求項9において、電子受容性材料に含まれる、フラーレン類、及び／または、カーボンナノチューブ類は、その全てが未修飾であることを特徴とする光電変換素子であり、フラーレン類やカーボンナノチューブ類の溶解性を向上させるための修飾等が全く不要なく光電変換素子の低コスト化を図ることができる。

【0026】

請求項11に記載の発明は、電極間に、少なくとも、電子供与性材料と電子受容性材料とが混合された光電変換領域を有する光電変換素子であって、光が入射される電極側の電子供与性材料の含有量を電子受容性材料の含有量よりも多くしたことを特徴とする光電変換素子であり、光吸収を効率良く行うことが可能となり、高効率の光電変換素子となる。

【0027】

請求項12に記載の発明は、電極間に、少なくとも、電子供与性材料と電子受容性材料とが混合された光電変換領域を有する光電変換素子であって、電極の陽極側の電子供与性材料の含有量を電子受容性材料の含有量よりも多くし、電極の陰極側の電子受容性材料の含有量を電子供与性材料の含有量よりも多くしたことを特徴とする光電変換素子であり、キャリア輸送を効率良く行うことが可能となり、高効率の光電変換素子となる。

【0028】

請求項13に記載の発明は、電極間に、少なくとも、電子供与性材料と電子受容性材料とが混合された光電変換領域を有する光電変換素子であって、光電変換領域に含まれる電子受容性材料の含有率が、電極の陰極側で高く、陽極側で低くなるような勾配を有していることを特徴とする光電変換素子であり、電極間のキャリア輸送を相互に効率良く行うことが可能となり、高効率の光電変換素子となる。

【0029】

請求項14に記載の発明は、請求項11～13において、電子受容性材料は、少なくとも、未修飾のフラーレン類、及び／または、未修飾のカーボンナノチューブ類を含むことを

特徴とする光電変換素子であり、フラーレン類やカーボンナノチューブ類の溶解性を向上させるための修飾等が必要なく光電変換素子の低コスト化を図ることができる。

【0030】

請求項15に記載の発明は、請求項14において、電子受容性材料に含まれる、フラーレン類、及び／または、カーボンナノチューブ類は、その全てが未修飾であることを特徴とする光電変換素子であり、フラーレン類やカーボンナノチューブ類の溶解性を向上させるための修飾等が全く必要なく光電変換素子の低コスト化を図ることができる。

【0031】

請求項16に記載の発明は、請求項1～15において、電子供与性材料が有機高分子材料であることを特徴とする光電変換素子であり、正キャリアを効率良く輸送し、かつ熱的に安定な光電変換素子となる。

10

【0032】

請求項17に記載の発明は、電子供与性材料が溶解または分散した溶液を噴霧する工程と、電子受容性材料が溶解または分散した溶液を噴霧する工程とを備え、電子供与性材料と電子受容性材料とを基板上に積層することを特徴とする光電変換素子の製造方法であり、真空蒸着法では困難な高分子材料や加熱によって変質する金属錯体、さらには化学修飾なしでは高濃度で溶媒に溶かすことができないフラーレン系材料等からも容易に薄膜を形成することが可能である。また、スピンコート法では困難であった相溶性の溶媒を用いる材料の積層についても、電子供与性材料と電子受容性材料を溶解または分散する溶媒が相溶性のものであっても、容易に積層することができる。しかも材料の利用効率スピンコート法に比べてはるかに良い。よって、成膜可能な材料の選択肢が大きく広がることから高効率で低コストな光電変換素子を提供できる。

20

【0033】

請求項18に記載の発明は、電子供与性材料と電子受容性材料とが溶解または分散した溶液を噴霧して、基板上に堆積させることを特徴とする光電変換素子の製造方法であり、真空蒸着法では困難な高分子材料や加熱によって変質する金属錯体、さらには化学修飾なしでは高濃度で溶媒に溶かすことができないフラーレン系材料等からも容易に薄膜を形成することが可能である。しかも材料の利用効率はスピンコート法に比べてはるかに良い。よって、成膜可能な材料の選択肢が大きく広がることから高効率で低コストな光電変換素子を提供できる。

30

【0034】

請求項19に記載の発明は、電子供与性材料が溶解または分散した溶液と、電子受容性材料が溶解または分散した溶液とを混合噴霧して、基板上に堆積させることを特徴とする光電変換素子の製造方法であり、性質の異なる異種材料との混合膜を成膜でき、より高効率で低コストな光電変換素子を提供することができる。

【0035】

請求項20に記載の発明は、請求項19において、溶液の混合比を変えながら噴霧して、基板上に堆積させることを特徴とする光電変換素子の製造方法であり、性質の異なる異種材料との混合膜を成膜できると共に、膜厚方向での成分分布、密度分布を制御することが可能となり、より高効率で低コストな光電変換素子を提供することができる。

40

【0036】

請求項21に記載の発明は、電子供与性材料が溶解または分散した溶液を噴霧すると共に、電子受容性材料が溶解または分散した溶液を噴霧して、基板上に堆積させることを特徴とする光電変換素子の製造方法であり、性質の異なる異種材料との混合膜を成膜でき、より高効率で低コストな光電変換素子を提供することができる。

【0037】

請求項22に記載の発明は、請求項21において、電子供与性材料が溶解または分散した溶液の噴霧量と、電子受容性材料が溶解または分散した溶液の噴霧量との比を変えながら噴霧して、基板上に堆積させることを特徴とする光電変換素子の製造方法であり、性質の異なる異種材料との混合膜を成膜できると共に、膜厚方向での成分分布、密度分布を制御

50

することが可能となり、より高効率で低コストな光電変換素子を提供することができる。

【0038】

請求項23に記載の発明は、請求項17～22において、電子供与性材料が溶解または分散した溶液、または、電子受容性材料が溶解または分散した溶液の濃度が0.1重量%以下であることを特徴とする光電変換素子の製造方法であり、噴霧生成されるエアロソルの粒径をより小さくすることができるため、エアロソルを噴霧するノズルの目詰まりを起こすことなく、しかも膜厚分布の良し、平坦性が向上した薄膜を作成できるので歩留まり良く安定な特性の光電変換素子を提供することができる。

【0039】

請求項24に記載の発明は、請求項17～23において、電子受容性材料は、少なくとも、未修飾のフラーレン類、及び／または、未修飾のカーボンナノチューブ類を含むことを特徴とする光電変換素子の製造方法であり、フラーレン類やカーボンナノチューブ類の溶解性を向上させるための修飾等が必要なく光電変換素子の低コスト化を図ることができる。

【0040】

請求項25に記載の発明は、請求項24において、電子受容性材料に含まれる、フラーレン類、及び／または、カーボンナノチューブ類は、その全てが未修飾であることを特徴とする光電変換素子であり、フラーレン類やカーボンナノチューブ類の溶解性を向上させるための修飾等が全く必要なく光電変換素子の低コスト化を図ることができる。

【0041】

請求項26に記載の発明は、請求項17～25において、噴霧された溶液が気相で気化されることを特徴とする光電変換素子の製造方法であり、これにより成膜した膜の残留溶媒の量をコントロールすることが可能となり、成膜初期の形成の不安定さをなくし、成膜レートの向上、膜厚分布の向上等、膜の安定形成が可能となるので長期間安定な光電変換素子を作製することができる。

【0042】

請求項27に記載の発明は、請求項17～26において、噴霧された溶液が気相で濃縮されることを特徴とする光電変換素子の製造方法であり、これにより気相中のエアロソルの空間的な密度と、成膜した膜の残留溶媒の量をコントロールすることが可能となり、成膜初期の形成の不安定さをなくし、成膜レートの向上、膜厚分布の向上、膜密度の向上等、膜の安定形成が可能となるので長期間安定な光電変換素子を作製することができる。

【0043】

請求項28に記載の発明は、請求項27において、噴霧された溶液が流れていく流路の容積を小さくすることにより、気相で濃縮することの特徴とする光電変換素子の製造方法であり、流路の単位長さあたりの容積を最終所望のものに対して、次第に小さく近づけていくようにすることで、流速も増加するがエアロソルの空間密度も高くすることができる。したがって、成膜初期の不安定さをなくし、成膜レートの向上、膜厚分布の向上、膜密度の向上等、膜の安定形成が可能となるので長期間安定な光電変換素子を作成することができる。

【0044】

以下、本発明の光電変換素子について詳細に説明する。

【0045】

本発明の光電変換素子の基本となる構成は、少なくとも2つの電極間に光電変換領域を備えていればよく、更に、これらの素子構成を支持するための基板を備える。なお、電極は陽極と陰極であり、光電変換領域は少なくとも電子供与性材料と電子受容性材料とを含む構成である。

【0046】

本発明の光電変換素子に用いられる基板としては、機械的、熱的強度を有し、太陽光を有効に透過するものであれば特に限定されるものではない。

【0047】

例えば、ガラス基板や、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリレート、非晶質ポリオレフィン、フッ素系樹脂等の可視光領域について透明度の高い材料を用いることができ、これらの材料をフィルム化した可塑性を有するフレキシブル基板であっても良い。

【0048】

また、用途によっては特定波長のみを透過する材料、光-光変換機能をもった特定の波長の光へ変換する材料などであってもよい。また、基板は絶縁性であることが好ましいが、特に限定されるものではなく、光電変換素子の動作を妨げない範囲、或いは用途によって、導電性を有していても良い。

【0049】

光電変換素子の電極のうち少なくとも一つは光を透過する必要がある。この透過率が光電変換特性に大きく影響する。そのため上記有機光電変換素子の陽極としては、ITO、ATO (SbをドーパしたSnO₂)、AZO (AlをドーパしたZnO) 等をスパッタリング法や、イオンビーム蒸着法等によって成膜したいわゆる一般に透明電極と呼ばれるものが用いられる。

【0050】

なお、陽極としては、低抵抗の金属材料等で構成される補助電極を設けることによって、塗布型のITOをはじめ、ポリチオフェン (Polythiophene (以下、PEDOTと略す。))、ポリフェニレンビニレン (以下、PPVと略す。))、ポリフルオレン等の導電性高分子化合物等、比較的抵抗の高い材料を用いることもできる。また、これらの材料と補助電極とは併設、或いは、積層される。

【0051】

電子供与性材料として、メトキシエチルヘキソシキポリフェニレンビニレン (MEH-PPV) 等のフェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、シアセチレン等の重合体や、その誘導体等、これら有機高分子材料が好適に用いられる。

【0052】

また、これら高分子に限定されるものではなく、例えばボルフィン、テトラフェニルボルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサライド等のポリフィリン化合物や、1, 1'-ビス (4- (ジ-ポートリルアミノ) フェニル) シクロヘキサン、4, 4', 4'-トリメチルトリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラキス (ポートリル) -P-フェニレンジアミン、1- (N, N-ジ-ポートリルアミノ) ナフタレン、4, 4'-ビス (ジメチルアミノ) -2-2'-ジメチルトリフェニルメタン、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ-m-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル、N-フェニルカルバゾール等の芳香族第三級アミンや、4-ジ-ポートリルアミノスチルベン、4- (ジ-ポートリルアミノ) -4'- [4- (ジ-ポートリルアミノ) スチリル] スチルベン等のスチルベン化合物や、トリアゾール誘導体や、オキサジアゾール誘導体や、イミダゾール誘導体や、ボリアリールアルカン誘導体や、ビラゾリン誘導体や、ビラゾロン誘導体や、フェニレンジアミン誘導体や、アニールアミン誘導体や、アミノ置換カルコン誘導体や、オキサゾール誘導体や、スチリルアントラセン誘導体や、フルオレノン誘導体や、ヒドラゾン誘導体や、シラカン誘導体や、ポリシラン系アニリン系共重合体や、高分子オリゴマーや、スチリルアミン化合物や、芳香族ジメチリデン系化合物や、ポリ3-メチルチオフェン等も用いられる。

【0053】

電子受容性材料としては、C60、C70をはじめとするフラーレン類やカーボンナノチューブ、及びそれらの誘導体や、1, 3-ビス (4-セトセブチルフェニル-1, 3, 4-オキサジアゾリル) フェニレン (OXD-7) 等のオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノノン誘導体等の電子受容性有機材料が用いられる

【0054】

また、本発明における修飾、未修飾の定義であるが、修飾とは、故意にアルキル基等の置換基を付けたものを、また未修飾とはそれ以外のものを指し、例えばフラーレンやカーボンナノチューブを切断してその断面に水酸基等が付いたものは未修飾に含まれる。

【0055】

陰極としては発生した電荷を外部回路に効率良く取り出すことができるものであればどのようなものであってもよく、Al、Au、Cr、Cu、In、Mg、Ni、Si、Ti等の金属や、Mg-Al合金、Mg-In合金等のMg合金や、Al-Si合金、Al-Sr合金、Al-Ba合金等のAl合金等が用いられる。また短絡電流の改善を図るため、有機層と陰極との間に金属酸化物、金属硫化物等を導入する手法も好適に用いられる。

【0056】

また、陽極と光電発光領域との界面を平坦化させるために、陽極と光電発光領域との間にバッファ層を設けてもよい。バッファ層としては、PEDOTがあげられる。

【0057】

以下に本発明の実施の形態について説明する。

【0058】

(実施の形態1)

本発明の実施の形態1における光電変換素子について述べる。

【0059】

図1は本発明の実施の形態1における光電変換素子の要部断面図である。

【0060】

図1において、1は基板、2は陽極、3は光電変換領域、4は電子供与性材料、5は陰極であり、7は電子受容性材料である。なお、従来の技術で説明したものと同様のものには同じ符号を付している。

【0061】

図1に示すように、本発明の実施の形態1における光電変換素子は、基板1上に、陽極2と、電子供与性材料4と電子受容性材料7とで構成される光電変換領域3と、陰極5とを備えている。

【0062】

ここで、本発明の光電変換素子が従来の技術とは異なり特徴的なことは、電子受容性材料7として、少なくとも、未修飾のフラーレン類、及び/または、未修飾のカーボンナノチューブ類を含むことである。更に、これらフラーレン類、及び/または、カーボンナノチューブ類は、その全てが未修飾であることが好ましい。

【0063】

通常、フラーレン類、カーボンナノチューブ類は溶媒への溶解性が低い。このため、フラーレン類、カーボンナノチューブ類そのままではウエットプロセスで成膜することは困難であり、通常はこれを改善するために各種修飾基を付けている。例えば、[6,6]-Phenyl C61 butyric acid methylester等が挙げられる。しかしながら、このような修飾基を付ける作業は材料コストの大幅な増大を招き、特に構成の簡単なデバイスに使用する場合は即デバイスコストに影響を及ぼすことになる。

【0064】

本実施の形態1では、例えば、スプレー法等を用いることにより、大掛りな真空装置を使用することなく、未修飾のままフラーレン類、カーボンナノチューブ類を成膜することができ、これにより製造コスト、材料コストの大幅な低減が可能となる。

【0065】

特に、後述する本発明のスプレー法によれば、フラーレン類、カーボンナノチューブ類の溶媒への十分な溶解性を必要としないので、フラーレン類、カーボンナノチューブ類を修飾することなく成膜することができ、材料コスト、製造コストを抑えられ、低コストの光

電変換素子を提供することができる。

【0066】

なお、電子受容性材料7として、上述したようなフラーレン類の少なくとも1種を単独、或いは、2種以上を混合して用いてもよく、同様に、カーボンナノチューブ類もその少なくとも1種を単独、或いは、2種以上を混合して用いてもよい。更に、フラーレン類の少なくとも1種とカーボンナノチューブ類の少なくとも1種とを混合して用いてもよく、フラーレン類の2種以上とカーボンナノチューブ類の2種以上とを混合して用いてもよい。

【0067】

また、電子供与性材料4としては、外光を効率良く吸収し電子受容性材料7に効率良く電子を渡すものであればどのようなものであってもよく、上述の例示した材料が用いられるが、中でも高効率、高信頼性のためには有機高分子材料を用いるのが好ましい。

10

【0068】

更に、素子構成についても、図1で示した構成に限定するものではなく、例えば陽極2/光電変換領域3、光電変換領域3/陰極6等の界面にカーボンや各種ポルフィリン化合物、金属酸化物、金属化合物等を導入することで短絡電流の発生を防止したり、取り出し電流を向上させることも有効である。特に、陽極2/光電変換領域3の界面に上述したPEDOTによるバッファ層を設けることが好ましい。

【0069】

(実施の形態2)

本発明の実施の形態2における光電変換素子について述べる。

20

【0070】

図2は本発明の実施の形態2における光電変換素子の要部断面図である。図2においても、基板1、陽極2、光電変換領域3、電子供与性材料4、電子受容性材料7、陰極6として、実施の形態1と同じ符号を付している。

【0071】

本実施の形態2においては、図2に示すように、電子受容性材料7と電子供与性材料4とが混合されて光電変換領域3を形成している。

【0072】

図2では、電子供与性材料4に電子受容性材料7が埋め込まれたような状態であるが、電子受容性材料7と電子供与性材料4とが接続、或いは、近接し、相互に光電変換を行うことが可能な位置関係を有する状態であればよい。

30

【0073】

即ち、その状態が、電子受容性材料7と電子供与性材料4とが混合された混合状態や、電子供与性材料4（電子受容性材料7）に電子受容性材料7（電子供与性材料4）が分散された分散状態、電子供与性材料4（電子受容性材料7）に電子受容性材料7（電子供与性材料4）が埋め込まれた埋め込み状態等の種々の状態を取り得る。

【0074】

なお、本実施の形態2においても、電子受容性材料7として、少なくとも、未修飾のフラーレン類、及び/または、未修飾のカーボンナノチューブ類を含むものであり、更に、電子受容性材料7としてのこれらフラーレン類、及び/または、カーボンナノチューブ類は、その全てが未修飾であることが好ましい。

40

【0075】

本実施の形態2のように、電子供与性材料4と電子受容性材料7とが混合したような光電変換領域3を形成するためには、通常、両材料を共蒸着するか、修飾基をフラーレン類やカーボンナノチューブ類に導入し溶解性を向上させた上で電子供与性材料4と混合しスピンコート法により成膜する方法が用いられるが、いずれも大幅なコストアップにつながる。

【0076】

そこで、本実施の形態2においても、例えばスプレー法等を用いることにより未修飾のままフラーレン類及び/またはカーボンナノチューブ類を成膜することができ、これにより

50

製造コスト、材料コストの大幅な低減が可能となる。

【0077】

特に、後述する本発明のスプレー法によれば、フラーレン類、カーボンナノチューブ類の溶媒への十分な溶解性を必要としないので、フラーレン類、カーボンナノチューブ類を修飾することなく、そのままの状態で成膜することができ、更に、電子供与性材料4と電子受容性材料7との混合膜も容易に成膜することができる。これによって、材料コスト、製造コストを抑えられ、低コストの光電変換素子を提供することができる。

【0078】

なお、実施の形態2においても、電子受容性材料7として、これらフラーレン類の少なくとも1種を単独、或いは、2種以上を混合して用いてもよく、同様に、カーボンナノチューブ類もその少なくとも1種を単独、或いは、2種以上を混合して用いてもよい。更に、フラーレン類の少なくとも1種とカーボンナノチューブ類の少なくとも1種とを混合して用いてもよく、フラーレン類の2種以上とカーボンナノチューブ類の2種以上とを混合して用いてもよい。

【0079】

更に、電子供与性材料4としては、外光を効率良く吸収し電子受容性材料7に効率良く電子を渡すものであればどのようなものであってもよく上述した材料が用いられるが、中でも高効率、高信頼性のためには有機高分子材料を用いるのが好ましい。

【0080】

また、これら電子供与性材料4と電子受容性材料7との混合比については、効率良く電子移動させるため電子受容性材料7の比率を高くすることが好ましい。即ち、光電変換領域3における電子受容性材料7の含有量は、電子供与性材料4の含有量よりも多いことが好ましい。

【0081】

なお、本実施の形態2においても、図2で示した構成に限定するものではなく、例えば陽極2／光電変換領域3、光電変換領域3／陰極6等の界面にカーボンや各種ポルフィリン化合物、金属酸化物、金属化合物等を導入することで短絡電流の発生を防止したり、取り出し電流を向上させることも有効である。特に、陽極2／光電変換領域3の界面に上述したPEDOTによるバッファ層を設けることが好ましい。

【0082】

(実施の形態3)

本発明の実施の形態3における光電変換素子について述べる。

【0083】

図3は本発明の実施の形態3における光電変換素子の要部断面図である。

【0084】

図3においても、基板1、陽極2、光電変換領域3、電子供与性材料4、電子受容性材料7、陰極6として、実施の形態1、2と同じ符号を付している。

【0085】

本実施の形態3においては、陽極2側を光が入射される側とし、この陽極2側の電子供与性材料4の含有量を電子受容性材料7の含有量よりも多くしている。

【0086】

そして、通常、光電変換素子では、電子供与性材料4が光照射によって励起され、その電子が電子受容性材料7へと移動することでキャリア分離が起こる。また、これに引き続き起こるキャリアの輸送では、正のキャリアは電子供与性材料4によって陽極2へ、負のキャリアは電子受容性材料7によって陰極6へと運ばれる。そこで、光照射による電子供与性材料4の励起、即ち、電子供与性材料4の光吸収を効率良く行うためには、光入射側の電子供与性材料4の含有量が多いことが好ましい。つまり、光吸収の観点から光入射側の電子供与性材料4の含有量を多くすることが好ましい。

【0087】

また、上述のように、キャリアの輸送では、正のキャリアは電子供与性材料4によって陽

極 2 へ、負のキャリアは電子受容性材料 7 によって陰極 6 へと運ばれる。そして、それぞれのキャリア取りだし口である電極に近づくほど、そのキャリアをそのキャリアに固有の電極に運ぶ材料成分が多いほうがキャリア移動の観点からは好ましいことになる。

【0088】

よって、陽極 2 側の電子供与性材料 4 の含有量を電子受容性材料 7 の含有量よりも多くし、陰極 6 側の電子受容性材料 7 の含有量を電子供与性材料 4 の含有量よりも多くすることが好ましい。これによれば、キャリア移動を効率良く行うことが可能となる。

【0089】

更に好ましい形態としては、図 3 に示しているように、光電変換領域 3 に含まれる電子受容性材料 7 の含有率は、陰極 6 側で高く、陽極 2 側で低くなるような勾配を有していることである。換言すれば、電子供与性材料 4 の含有率は、陰極 6 側で低く、陽極 2 側で高くなるような勾配を有していることである。

【0090】

このように、光電変換領域 3 における電子供与性材料 4 と電子受容性材料 7 との混合比率を、陽極側 2 では電子供与性材料 4 の比率を高く、陰極 6 側に向かって電子受容性材料 7 の比率を高くすることによって、光電変換領域 3 の膜厚方向のキャリア輸送が連続的に行われると共に、それぞれのキャリア取りだし口である電極に近づくほど、そのキャリアを固有の電極に運ぶ材料成分が多くなっているため、キャリア移動を高効率で行うことが可能となる。更に、陽極 2 を光入射側とすれば、同時に光吸収効率をも向上させることができる。

【0091】

なお、光吸収の観点から光入射側の電子供与性材料 4 の含有量を多くすることが好ましいので、陽極 2 側を光入射側とすれば、光吸収効率とキャリア移動効率の双方を向上させることができるが、光吸収効率をあまり問題にしない場合には、陰極 6 側を光入射側としてもよい。

【0092】

このように、本実施の形態 3 における光電変換素子では、効率よく光吸収し、キャリア輸送を行う高効率の光電変換素子を提供することが可能となる。

【0093】

本実施の形態 3 において、電子受容性材料 7 として、フラーレン類やカーボンナノチューブ、及びそれらの誘導体や、1, 3-ビス(4-セートセアチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)フェニレン(OXD-7)等のオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体等の電子受容性有機材料を用いることができる。なお、少なくとも、未修飾のフラーレン類、及び/または、未修飾のカーボンナノチューブ類を含んでもよく、更に、これらフラーレン類、及び/または、カーボンナノチューブ類は、その全てが未修飾であってもよい。未修飾のフラーレン類、及び/または、未修飾のカーボンナノチューブ類を用いることで、製造コスト、材料コストの大幅な低減が可能となる。

【0094】

また、本実施の形態 3 のように、電子供与性材料 4 と電子受容性材料 7 との混合比率が徐々に変わっていくような光電変換領域 3 を形成するためには、スピンコート法により成膜する方法は採用できない。そこで、両材料を共蒸着する方法も考えられるが、両材料の比率を膜厚内で変更し制御するのは困難である上、そもそも蒸着法では、有機高分子材料を成膜すること自体が困難である。

【0095】

そこで、本実施の形態 3 においても、例えばスプレー法を用いることにより、電子供与性材料 4 と電子受容性材料 7 との混合膜もその混合比を変えながら容易に成膜することができる。更に、未修飾のままフラーレン類及び/またはカーボンナノチューブ類を成膜することができ、これにより製造コスト、材料コストの低減も可能となる。

【0096】

10

20

30

40

50

特に、後述する本発明のスプレー法によれば、電子供与性材料４と電子受容性材料７との混合膜もその混合比を変えながら容易に成膜することができるので、効率よく光吸収し、キャリア輸送を行う高効率の光電変換素子を提供することが可能となる。更に、フラーレン類、カーボンナノチューブ類の溶媒への十分な溶解性を必要としないので、フラーレン類、カーボンナノチューブ類を修飾することなく、そのままの状態で成膜することができるので、材料コスト、製造コストを抑えられ、低コストの光電変換素子を提供することができる。

【００９７】

また、実施の形態３において、電子受容性材料７として、未修飾のフラーレン類、及び／または、未修飾のカーボンナノチューブ類を用いる場合には、これらフラーレン類の少なくとも１種を単独、或いは、２種以上を混合して用いてもよく、同様に、カーボンナノチューブ類もその少なくとも１種を単独、或いは、２種以上を混合して用いてもよい。更に、フラーレン類の少なくとも１種とカーボンナノチューブ類の少なくとも１種とを混合して用いてもよく、フラーレン類の２種以上とカーボンナノチューブ類の２種以上とを混合して用いてもよい。

【００９８】

更に、電子供与性材料４としては、外光を効率良く吸収し電子受容性材料４に効率良く電子を渡すものであればどのようなものであってもよく前述のものが用いられるが、中でも高効率、高信頼性のためには有機高分子材料を用いるのが好ましい。

【００９９】

また、電子供与性材料４と電子受容性材料７と混合比については、効率良く電子移動させるため電子受容性材料７の比率を高くすることが好ましい。なお、ここで言う混合比は、光電変換領域３に含まれる電子供与性材料４と電子受容性材料７との総量の混合比を意味する。

【０１００】

なお、本実施の形態３においても、図３で示した素子構成に限定するものではなく、例えば陽極２／光電変換領域３、光電変換領域３／陰極６等の界面にカーボンや各種ポルフィリン化合物、金属酸化物、金属弗化物等を導入することで短絡電流の発生を防止したり、取り出し電流を向上させることも有効である。特に、陽極２／光電変換領域３の界面に上述したPEDOTによるバッファ層を設けることが好ましい。

【０１０１】

(実施の形態４)

本実施の形態４では、本発明の光電変換素子の製造方法について述べる。

【０１０２】

以下、図面を用いて説明を行う。

【０１０３】

図４は本発明の実施の形態４における第１のスプレー装置を示す図である。

【０１０４】

ここで、１０は原料液を貯蔵するための原料液タンク、１１は流量計、１２は原料液供給路、１３は原料液を噴霧するためのガスを貯蔵するためのガスタンク、１４はガス供給路である。更に、１５は原料液とガスを混合し噴霧するネアライザー、１６はネアライザー１５のノズル、１７は加熱炉、１８は基板支持部、１９は基板加熱部、２０はコントローラ、２１はレギュレーターを示す。そして、１は基板、８はエアロソールである。原料液としては、電子供与性材料４と電子受容性材料７とが溶媒に溶解または分散しているものである。

【０１０５】

このようなスプレー装置において、原料液供給路１２を通して、原料液タンク１０からネアライザー１５へと供給された原料液は、同じくガス供給路１４を通して運ばれた、例えば不活性ガスと混合され、ノズル１６から噴霧される。

【０１０６】

噴霧された原料液はエアロソル化され、加熱炉 17 を通過する際にエアロソル 8 に含まれる溶媒が揮発し、基板 1 上に付着して堆積する。このとき、溶媒が徐々に気化して乾燥するため、エアロソル 8 の粒径は、徐々に小さくなっていき、エアロソル 8 は濃縮されて基板 1 上に堆積する。また、溶媒が揮発しにくい場合や、膜の固化を進行させる等の目的で、基板加熱部 19 によって基板 1 を加熱してもよい。

【0107】

なお、スプレー装置におけるこれら原料供給、噴霧、気化、濃縮等の一連の工程はコントローラ 20 によって制御される。

【0108】

このように、電子供与性材料 4 と電子受容性材料 7 とが溶媒に溶解または分散した原料液から薄膜を形成することから、真空蒸着法では成膜が困難な高分子材料や加熱によって変質する金属錯体、さらには化学修飾なしでは高濃度で溶媒に溶かすことができないフラーレン系材料等から容易に薄膜を形成することが可能である。

【0109】

ここで、原料液の濃度であるが、通常ウエットプロセスとして主に用いられるスピンコート法では高品質な厚膜を形成するためには少なくとも数重量%以上の原料液を滴下する必要がある。ところがこのスピンコート法では、原理上滴下した原料液のほぼ 90% 近くもロスしてしまうため原料の損失が大きく、コスト高を招いてしまう。

【0110】

これに対し原料液を噴霧するスプレー法では、原料の溶解/分散の濃度が薄くても噴霧時間を管理することで容易に厚膜化が可能である。そのため原料の溶解/分散濃度を 0.1% 重量以下と通常のスピンコート法よりも薄く調整しノズルの目詰まりを防止している。

【0111】

また噴霧生成されるエアロソル 8 の粒径をより小さくすることができ、膜厚分布のよい、平坦性が向上した薄膜を作成できる。そしてノズル 16 及び加熱炉 17 の形状、基板 1 の配置等を最適化することにより材料の損失を最小限に抑制することも可能である。

【0112】

ここで、図 5 は本発明の実施の形態 4 における第 2 のスプレー装置を示す図である。図 5 において、10a は原料液を貯蔵するための原料液タンク、11a は流量計、12a は原料液供給路、21a はレギュレーター、22 は混合部である。

【0113】

図 5 に示すように、実施の形態 4 における第 2 のスプレー装置では、原料液の供給手段が二つ存在する。例えば、一方の原料液タンク 10 に電子供与性材料 4 を溶媒に溶解または分散した原料液を貯蔵し、他方の原料液タンク 10a に電子受容性材料 7 を溶媒に溶解または分散した原料液を貯蔵する。

【0114】

そして、ネプライザー 15 に対し、それぞれの原料液の供給量をコントローラ 20 によって制御する。そして、供給量を制御された 2 種の原料液は混合部 22 で混合される。この混合部 22 で混合された 2 種の原料液は、混合溶液となり、ネプライザー 15 に送りれノズル 16 から噴霧されてエアロソル 8 が形成される。

【0115】

また、混合部 22 に送られる 2 種の原料液はコントローラ 20 によってそれぞれの供給量が制御されているので、2 種の原料液の混合比も随時変更することができる。

【0116】

このように、2 種の原料液の混合比を随時変更し、ノズル 16 から混合溶液を噴霧することで、混合比を膜厚方向で変更しながら成膜することが可能となる。

【0117】

よって、電子供与性材料 4 と電子受容性材料 7 との混合比率が膜厚方向で徐々に変わっていくような光電変換領域 3 を形成することができる。

【0118】

10

20

30

40

50

次に、本発明の実施の形態4におけるスプレー装置の他の形態について説明する。図6は本発明の実施の形態4における第3のスプレー装置を示す図である。図6において、15aはネブライザー、16aはノズルである。

【0119】

図6に示すように、実施の形態4における第3のスプレー装置では、原料液の供給手段及び噴霧手段が二つ存在する。例えば、一方の原料液タンク10に電子供与性材料4を溶媒に溶解または分散した原料液を貯蔵して、これをネブライザー15のノズル18から噴霧し、他方の原料液タンク10aに電子受容性材料7を溶媒に溶解または分散した原料液を貯蔵して、これをネブライザー15aのノズル16aから噴霧する。このように構成することで、二つの噴霧手段の噴霧量の比を変えながら成膜することが可能となる。また、二つの噴霧手段の噴霧量はコントローラ20によって制御される。

【0120】

よって、電子供与性材料4と電子受容性材料7との混合比率が膜厚方向で徐々に変わっていくような光電変換領域3を形成することができる。

【0121】

なお、本発明の実施の形態4における第3のスプレー装置では、原料液を噴霧するためのガスを貯蔵するためのガスタンク13等を備えたガス供給手段を二つの噴霧手段で共有にしたが個別に設けてもよい。

【0122】

ここで、図6に示すように、エアロソル8の流路を基板1の方向に向かって徐々に狭られた構造とすれば、エアロソル8が搬送される流路の容積は、徐々に小さくなり、噴霧されたエアロソル8は空間的に高密度化される。また、上述したように、噴霧された原料液はエアロソル化され、加熱炉17を通過する際にエアロソル8に含まれる溶媒が揮発し、基板1上に付着して堆積する。このとき、溶媒が徐々に気化して乾燥するため、エアロソル8の粒径は、徐々に小さくなっていき、エアロソル8は濃縮されるが、これに加えて、エアロソル8が搬送される流路の断面積を狭めて小さく（容積を小さく）することで、更に高密度化することが可能となり、成膜される膜の密度を向上させることができる。なお、この構造を上述した本発明の実施の形態4における第1、2のスプレー装置に適用してもよい。

【0123】

また、本発明の実施の形態4における第1～3のスプレー装置において、ポンプやコンプレッサーを適宜付加してもよいのは言うまでもない。

【0124】

そして、本発明の光電変換素子の製造方法は、これらのスプレー装置を用いて、電子供与性材料4と電子受容性材料7との混合膜もその混合比を変えながら容易に成膜することができ、効率よく光吸収し、キャリア輸送を行う高効率の光電変換素子を提供することが可能となる。更に、フラーレン類、カーボンナノチューブ類の溶媒への十分な溶解性を必要としないので、フラーレン類、カーボンナノチューブ類を修飾することなく、そのままの状態で成膜することができるので、材料コスト、製造コストを抑えられ、低コストの光電変換素子を提供することができる。

【0125】

以上のように、本発明の光電変換素子の製造方法によれば、材料の溶解性、昇華性、熱分解の有無等の制限なく材料選択が可能になるとともに、材料ロスも低減でき、さらには原料溶液の濃度、噴霧時間等を管理することによって容易に任意の膜厚に成膜可能であること等から高効率で低コストな光電変換素子を提供することができる。

【0126】

【実施例】

（実施例1）

まず、基板としてガラス基板を用い、該ガラス基板を、洗剤（フルウチ化学社製、セミクリーン）による5分間の超音波洗浄、純水による10分間の超音波洗浄、アンモニア水

1 (体積比) に対して過酸化水素水 1 と水 5 を混合した溶液による 5 分間の超音波洗浄、70℃の純水による 5 分間の超音波洗浄の順に洗浄処理した後、窒素プロアーでガラス基板に付着した水分を除去し乾燥した。

【0127】

次に、スパッタリング法により、ガラス基板上に、膜厚 160 nm の ITO 膜を形成した後、ITO 膜上にレジスト材 (東京応化社製、OFPR-800、20cP) をスピンコート法により塗布して厚さ 10 μm のレジスト膜を形成し、85℃で 20 分間ベーキング後、所定のマスクを介して露光、さらに現像してレジスト膜のパターニングを行った。次に、このガラス基板を 60℃、50% の塩酸中に浸漬して、レジスト膜が形成されていない部分の ITO 膜をエッチングした後、レジスト膜も除去し長さ 40 mm、幅 5 mm (ガラス基板サイズ = 40 mm × 40 mm) の陽極を形成した。

10

【0128】

続いて、このガラス基板を図 5 で示すスプレー装置にセットし、まず、PEDOT を水に 1% 分散させた原料液を窒素ガスと共に噴霧し、基板上にバッファ層として 60 nm の PEDOT 薄膜を形成した。

【0129】

次に、原料液をジエチルエーテルに、電子供与性材料として、メトキシエチルヘキソシキーポリフェニレンビニレン (MEH-PPV) を 0.01 wt% 溶解し、電子受容性材料として、C60 (未修飾) を 0.05 wt% 分散させた混合溶液に変え、同様に窒素ガスで噴霧することによって基板上に 100 nm の光電変換膜を成膜した。

20

【0130】

その後ガラス基板を抵抗加熱蒸着装置内に移し、 2×10^{-6} Torr 以下の真空度まで減圧した状態で光電変換膜上部に陽極と直交する方向に、陰極として、5 mm 幅で LiF を 2 nm、さらに上部に Al を 100 nm 成膜することによって 5 mm × 5 mm の光電変換素子を得た。

【0131】

このようにして形成した光電変換素子の電気特性を測定した結果を図 7 に示す。なお、図 7 は本発明の実施例 1 における光電変換素子の電気特性を示すグラフである。

【0132】

このように、未修飾のフラーレンを電子受容性材料として用いた光電変換素子においても、開放端電圧 = 0.70 V、短絡電流 = 4.5 mA/cm²、フィルファクター = 0.50 の高効率な変換特性を得ることができた。なお、擬似太陽光の照射条件は AM1.5 である。

30

【0133】

【発明の効果】

以上のように、本発明の光電変換素子の形成材料、製造方法を用いることにより、高効率で低コストな光電変換素子及びその製造方法を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施の形態 1 における光電変換素子の要部断面図

【図 2】本発明の実施の形態 2 における光電変換素子の要部断面図

40

【図 3】本発明の実施の形態 3 における光電変換素子の要部断面図

【図 4】本発明の実施の形態 4 における第 1 のスプレー装置を示す図

【図 5】本発明の実施の形態 4 における第 2 のスプレー装置を示す図

【図 6】本発明の実施の形態 4 における第 3 のスプレー装置を示す図

【図 7】本発明の実施例 1 における光電変換素子の電気特性を示すグラフ

【図 8】従来の有機光電変換素子の要部断面図

【符号の説明】

1 基板

2 陽極

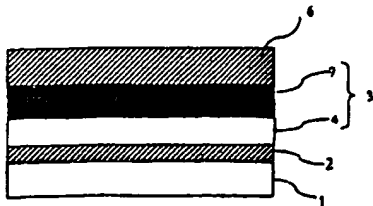
3 光電変換領域

50

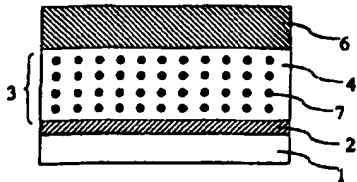
- 4 電子供与性材料
- 5 電子受容性材料
- 6 陰極
- 7 電子受容性材料
- 8 エアロソル
- 10、10a 原料液タンク
- 11、11a 流量計
- 12 原料液供給路
- 13 ガスタンク
- 14 ガス供給路
- 15、15a ネブライザー
- 16、16a ノズル
- 17 加熱炉
- 18 基板支持部
- 19 基板加熱部
- 20 コントローラ
- 21、21a レギュレーター
- 22 混合部

10

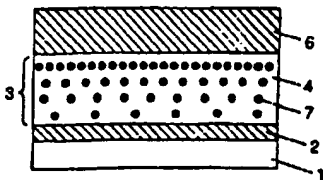
【図1】



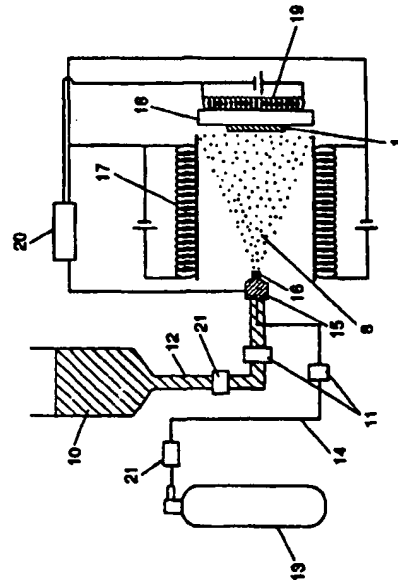
【図2】



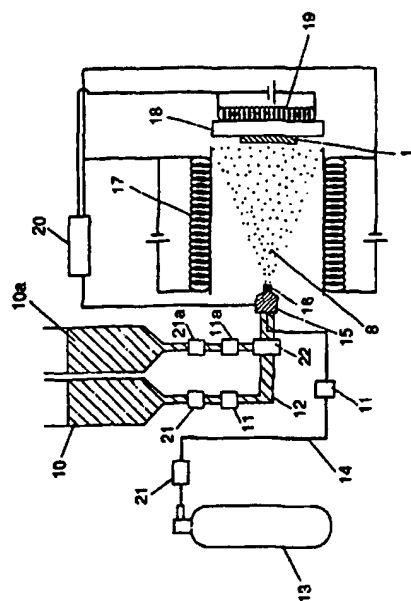
【図3】



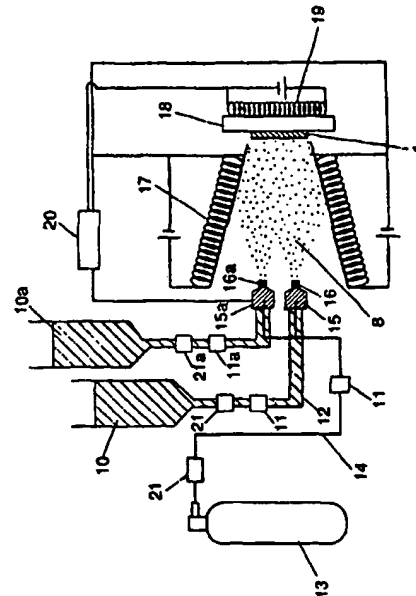
【図4】



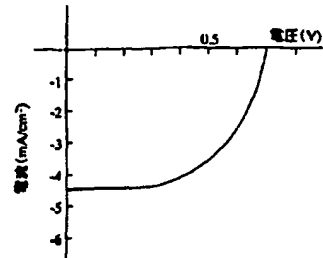
【図 5】



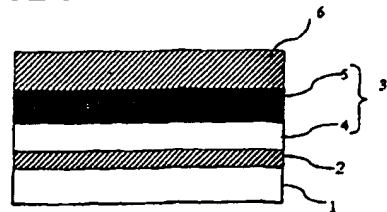
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 藤田 克彦

福岡県福岡市南区井尻5丁目24番15-302号

(72)発明者 小松 隆宏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 金子 信一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA11 AA12 BA14 CB15 CB30 FA04 FA06 GA03

5H032 AA06 AS06 AS16 BB05 CC14 EE01 EE02 EE04 HH01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.